

PAT-NO: JP405110159A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05110159 A

TITLE: FERROELECTRIC BODY PORCELAIN
COMPOSITION

PUBN-DATE: April 30, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAYAMA, KIYOSHI
SHIMOBUKIKOSHI, MITSUhide
KIYOHARA, MASAKATSU
KATO, KENICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOTO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP03219222

APPL-DATE: August 5, 1991

INT-CL (IPC): H01L041/187

US-CL-CURRENT: 257/295

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a ferroelectric body with electric field characteristics and durability which can withstand a high voltage and temperature characteristics by using a tetragonal system as a crystalline system and then setting its Zr ratio to be smaller than Zr' of a phase

boundary by a specified amount.

CONSTITUTION: A Zr of a ferroelectric body of Pb $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3 system, or Pb $(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_2 - PbZrO_3 where a small amount of Ta_2O_5 , SnO , and MnO_2 are added, and a tetragonal system is set to an amount which is at least 1.5mol.% smaller than the Zr at a phase boundary. The Figure shows a plotted d constant which is calculated based on a distortion in 3 directions which is generated in this case by applying a DC voltage to this ferroelectric body. It is desirable to use a sample which is in tetragonal system, has a Zr ratio of approximately 48.0-49.6 for obtaining the d constant which is proportional to a strength of an electric field.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-110159

(43)公開日 平成5年(1993)4月30日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

H01L 41/187

9274-4M

H01L 41/18

101 F

審査請求 未請求 請求項の数1(全12頁)

(21)出願番号 特願平3-219222

(22)出願日 平成3年(1991)8月5日

(71)出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72)発明者 端山 潔

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 下吹越 光秀

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(74)代理人 弁理士 下田 容一郎 (外2名)

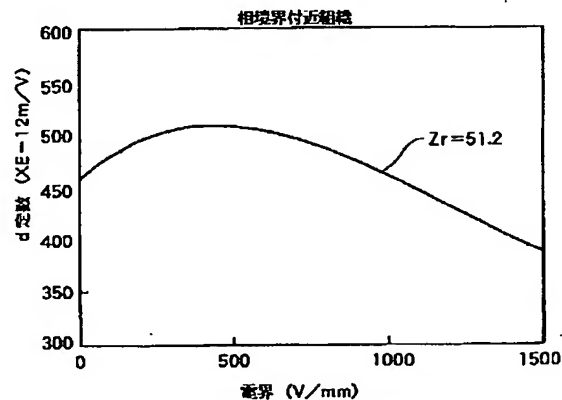
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 強誘電体磁器組成物

(57)【要約】

【構成】 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系に Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 等の添加物を加えたもの若しくは $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系であって、その結晶系が正方晶系とされ、Zrが相境界のZrより少なくとも1.5モルパーセント小さく設定されたことを特徴とする強誘電体磁器組成物。

【効果】 本発明の強誘電体磁器組成物は、正方晶系なので強電界に対し良好な比例関係を保って大きな歪を生じ、耐久性良好である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系に Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 等の添加物を加えたもの若しくは $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系であって、その結晶系が正方晶系とされ、その Zr が相境界の Zr より少なくとも1.5モルパーセント小さく設定されたことを特徴とする強誘電体磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は圧電セラミックスに代表される強誘電体磁器組成物の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】強い電圧を印加した時に強誘電体が歪変形する性質（逆電圧効果）を利用して微小位置決め装置等の駆動部（アクチュエータ）に強誘電体磁器組成物（以下、「強誘電体」と略す。）が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記強誘電体は、一般に1V（ボルト）程度の電圧が印加された際の、特性が最も良いとされている相境界の値をとって応用化されている。

【0004】しかし、相境界付近の特性を基準に選定された強誘電体は、周囲温度の影響を受けやすく、適当な温度補正を施す必要がある。

【0005】又、アクチュエータとしては、歪変位が大きい程良く、その為に印加電圧を例えば1KVにアップしたいが、従来のものはこのような高電圧を印加するとへたってしまい実用に供さない。

【0006】そこで本発明の目的は、高電圧に堪える電界特性と、耐久性と、良い温度特性とを兼ね備えた強誘電体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成すべく本発明は、強誘電体磁器組成物を $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系に Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 等の添加物を加えたもの若しくは $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系で、その結晶系を正方晶系とし、その Zr を相境界の Zr より少なくとも1.5モルパーセント小さく設定したことを特徴とする。

【0008】

【実施例】本発明者は、従来のPZT系強誘電体の欠点を改良すべく鋭意研究した結果、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系強誘電体に微量の Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 を添加したもの若しくは $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系で且つ正方晶系の強誘電体は、良好な電界特性及び耐久性を有し、且つ環境の温度変化に影響され難いという従来に見られない極めて特徴のある強誘電体磁器組成物

が得られることを見出し本発明に到達したものであり、その詳しい内容は以下に述べる通りである。

【0009】図1は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体における各試料の焼成体のX線回折のチャート（ $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ ）を示す。手前から順に Zr 比46.4→57.6まで変化させたものである。図中、X線回折強度 I の単位cpsは1秒当りのカウント数（カウントパーセカンド）を表わす。

【0010】なお、上記 Zr 比は $Zr/(Zr+Ti)$ で表わされ、組成中に含まれる Zr のモル分率を意味する。表記上、これを100倍してモルパーセントで表わす。

【0011】図に示す通り、 Zr 比=46.4で、回折角 $2\theta = 22^\circ$ 、 44° 、 50° 、 55° 、 65° 付近のピーク波形は、2山若しくは段付き山形を呈している。 Zr 比が増加するにしたがって、上記2山若しくは段が崩れ、太線で示した Zr 比=51.2と Zr 比=52.8の曲線の間でこれらが消滅して、1個のなだらかな山形に変化する。これは Zr 比の増加により結晶系が正方晶から菱面体晶に変化していくためであり、 Zr 比51.2～52.8が相境界付近のピークを表わすものと考えられる。このことから Zr 比が49.6以下では正方晶系であり、 Zr 比が54.4以上では菱面体晶系であることが分かった。

【0012】図2は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体の Zr 比と歪の関係を示す図であり、前記試料を厚さ1mmに研削し、銀ペースト電極を焼き付けた後に700Vの電圧を印加し、非接触式レーザ変位計及び歪ゲージを用いて歪を測定したものを示す。

【0013】図2によれば、 Zr 比が51.2の付近で歪は最大となる。これは相境界付近の組成物が軟かくて歪易い組成であると考えられる。そして、従来、相境界付近の組成物が採用されていたのは、歪が大きいことに起因している。

【0014】図3(a)～(c)は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を掛けた時の d 定数の変化を示す図であり、前記厚さ1mmに研削された試料に1500V/mmまでの直流電圧を印加し、この際に発生した3方向の歪に基づいて算出した圧電 d 定数（以下、「 d 定数」と略す。）をプロットしたものである。

【0015】図3(a)は Zr 比が49.6、48.0、即ち正方晶系の試料におけるものであり、 Zr 比が大きい程 d 定数が大きくなり、 Zr 比が48.0のものは電界の大きさに d 定数はほぼ正比例している。 Zr 比が49.6については1200V/mmまで増加傾向にある。

【0016】図3(b)は Zr 比が51.2、即ち相境界付近の試料に対するもので、 d 定数は大きいものの、700V/mm付近から減少傾向にある。

【0017】図3(c)は Zr 比が56.0、57.6

即ち菱面体晶系の試料に対するもので、d定数が小さいとともに電界の増加と比例関係にあるとは言えない。

【0018】図3(a)～(c)から分かるように比較的大きなd定数が得られ、且つ電界の強さに比例したd定数を得るためには、正方晶系で且つ、Zr比が48.0～49.6付近の試料が好ましいと言える。

【0019】図4は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体の歪の変化率を示す図であり、1200V/mm、1 HZの直流バイアスを1,000回、10,000回及び100,000回印加した後の歪の変化率を示すもので、相境界では劣化が進み、菱面体晶系も劣化が認められる。

【0020】一方、正方晶系では100,000回後でも劣化の程度は微少であり、耐久性が大きい。

【0021】以上のことから、アクチュエータに好適な強誘電体磁器組成物は正方晶系で且つ相境界のZr比から少なくとも1.5モルパーセント小さなZrに設定したものが好適である。

【0022】なお、Zr比の設定が相境界に近すぎると各特性が不安定になりやすく、又、Zr比の設定が小さすぎると図2、図3(c)に示した通り発生歪が小さくなり実用に供さないで、図3(a)～(c)に示した実施例においてはZr比は48.0～49.6の範囲に

設定されることが好ましい。

【0023】なお、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-\text{PbTiO}_3-\text{PbZrO}_3$ 系の為の添加物は Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 に限らず BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 等の酸化物としてもよい。又、本発明の強誘電体は圧電セラミックスに限らず広義の強誘電体として使用され得ることは勿論である。

【0024】

【発明の効果】以上に述べた通り本発明の強誘電体磁器組成物は、正方晶系なので強電界に対し良好な比例関係を保って大きな歪を生じ、且つ、耐久性良好である。よって、本発明によれば高出力で信頼性の高い強誘電体磁器組成物が提供できる。

【図面の簡単な説明】

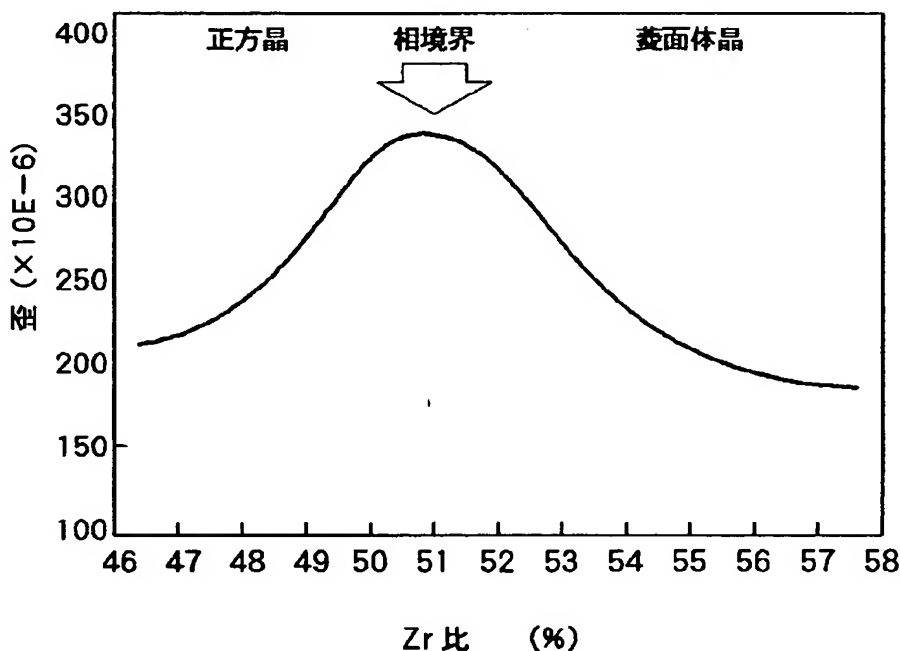
【図1】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体のX線回折図

【図2】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体のZr比と歪の関係を示す図

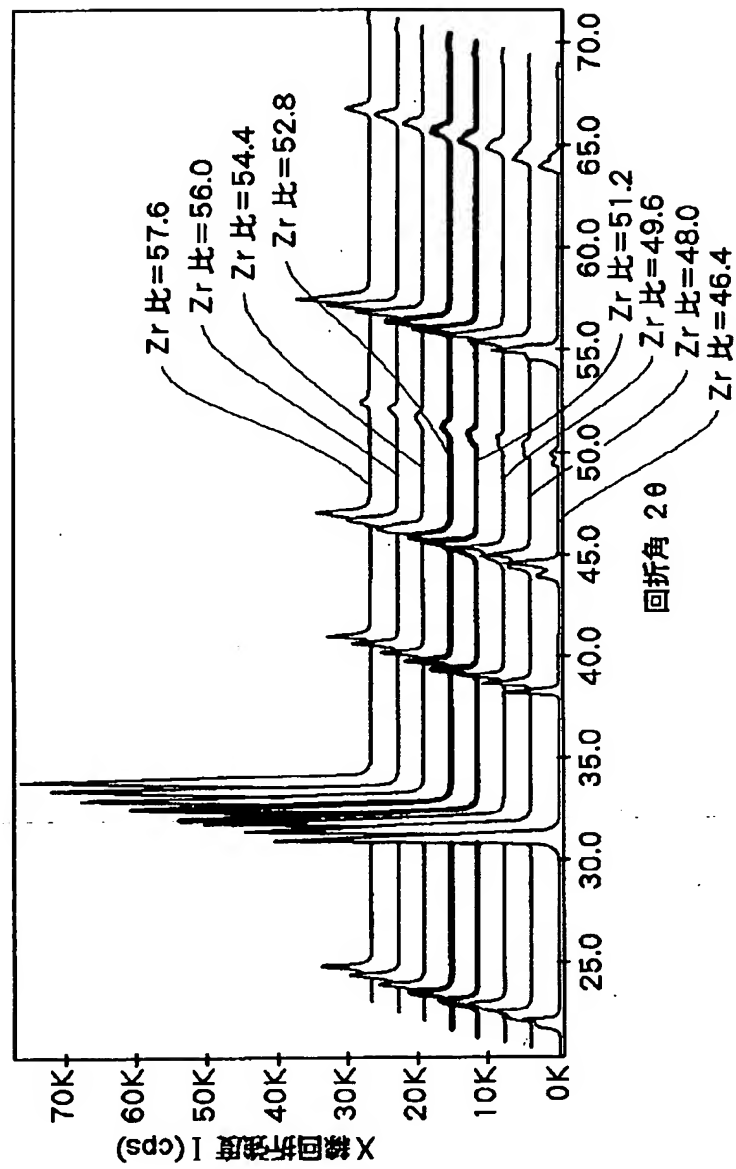
【図3】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を掛けた時のd定数の変化を示す図

【図4】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体の歪の変化率を示す図

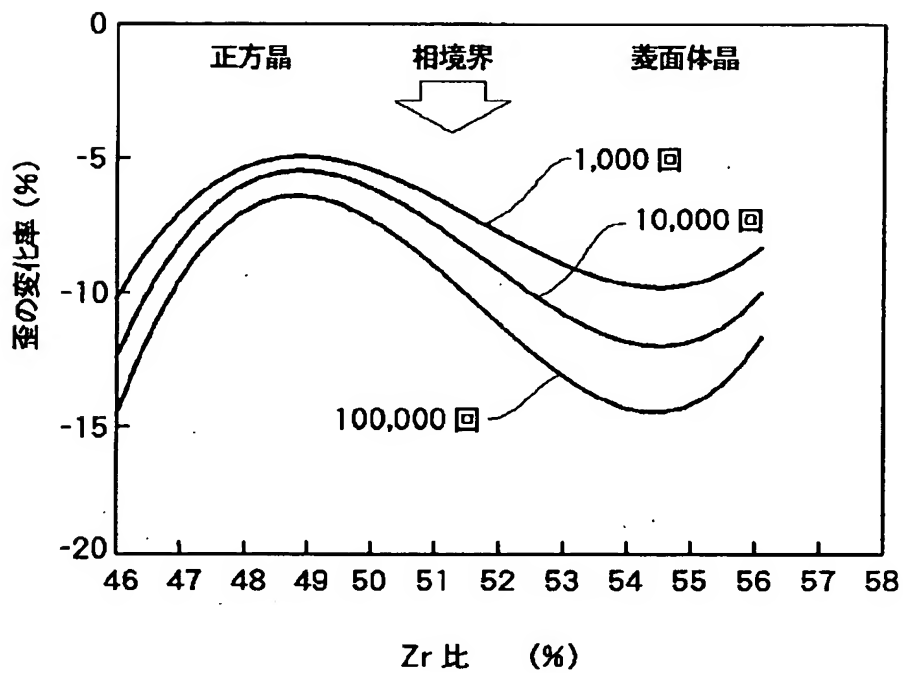
【図2】



【図1】

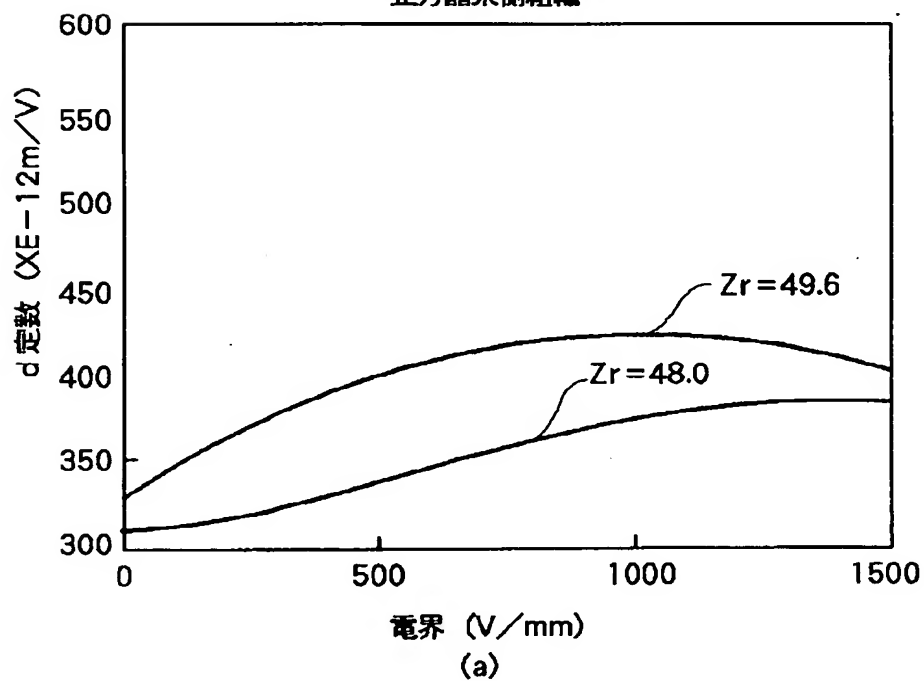


【図4】

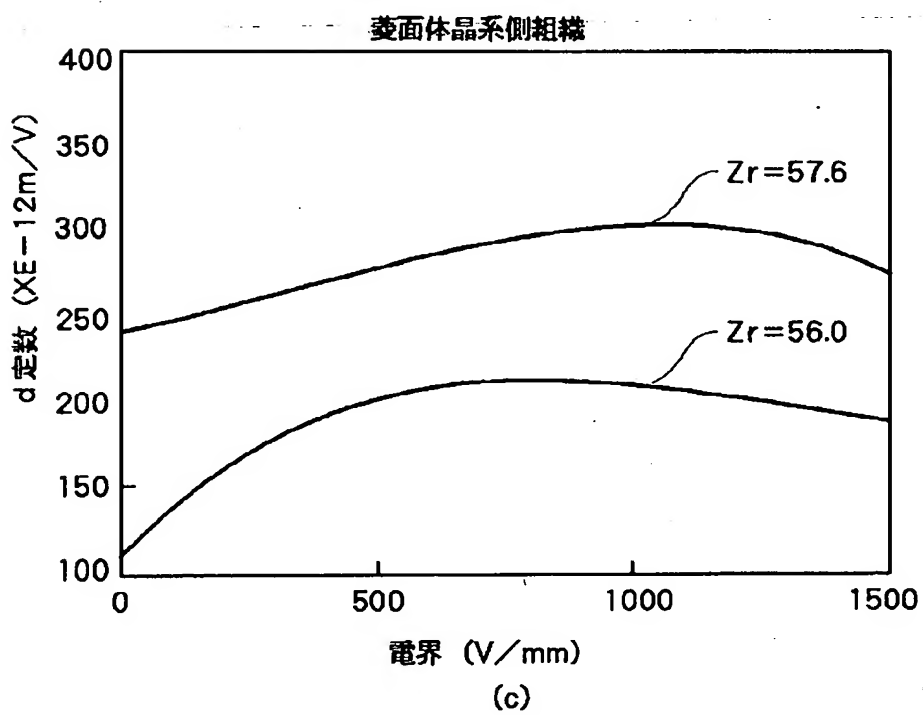
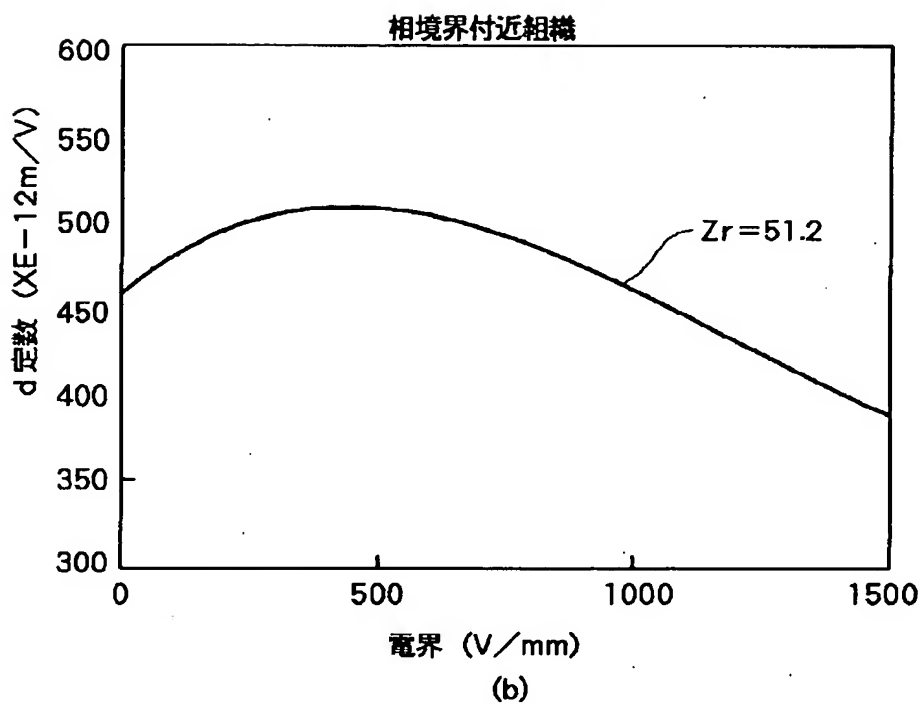


【図3】

正方晶系側組織



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成4年10月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体のX線回折図

【図2】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体のZr比と歪の関係を示す図

【図3】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を

掛けた時のd定数の変化を示す図

【図4】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を掛けた時のd定数の変化を示す図

【図5】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を掛けた時のd定数の変化を示す図

【図6】本発明に係る強誘電体を含む強誘電体の歪の変化率を示す図

【手続補正2】

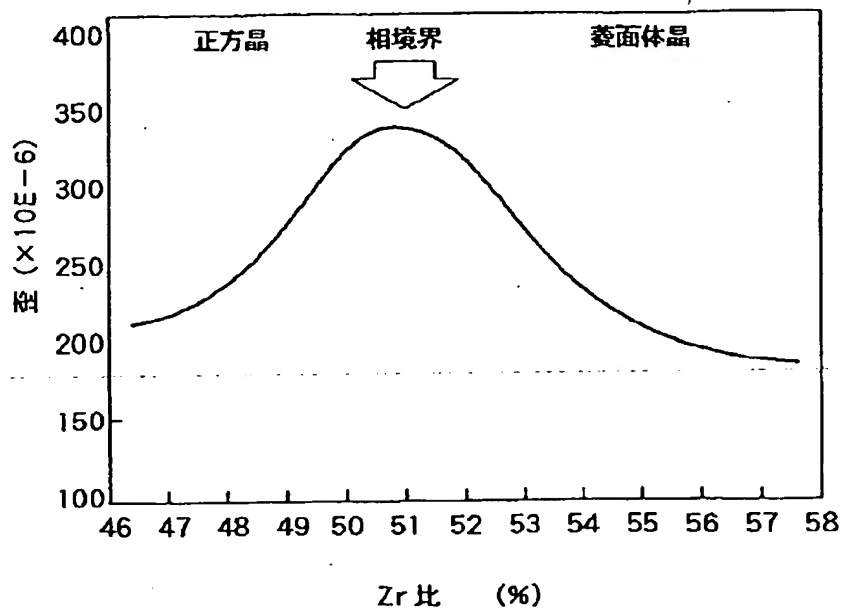
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

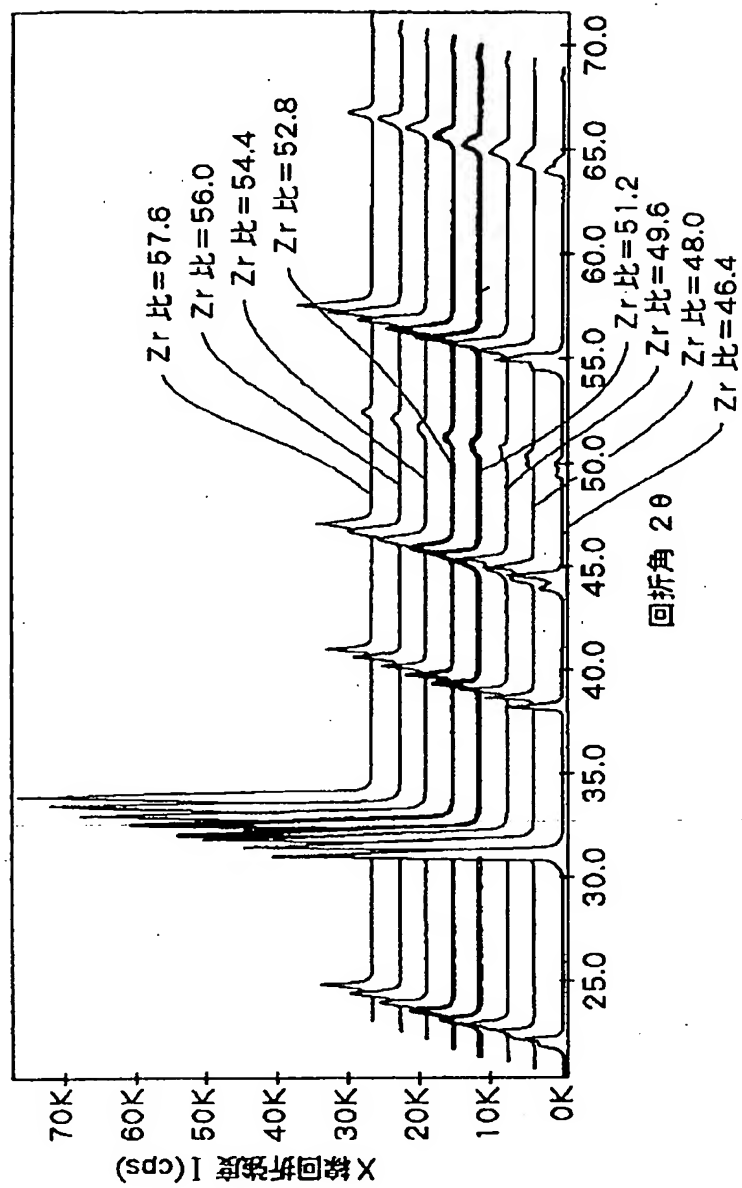
【補正方法】変更

【補正内容】

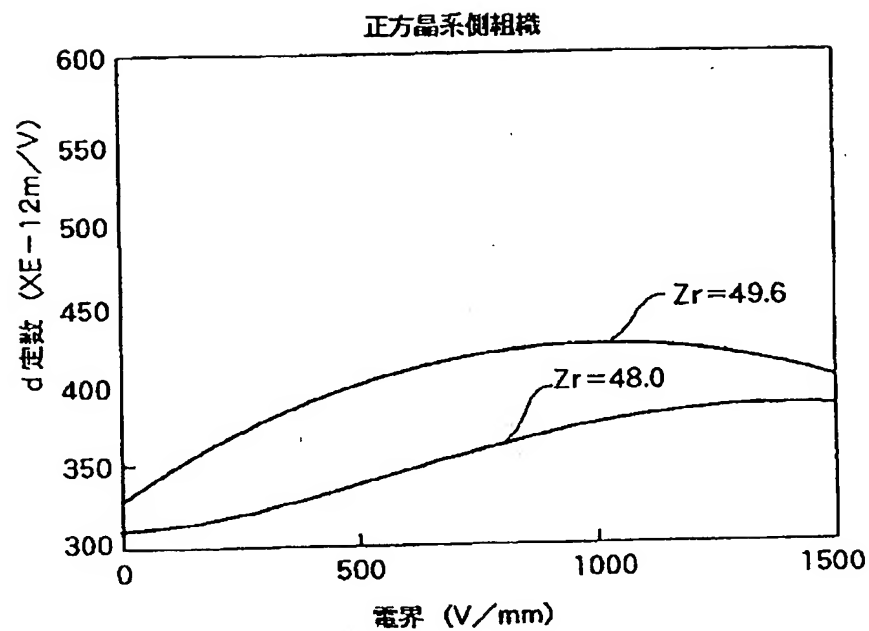
【図2】



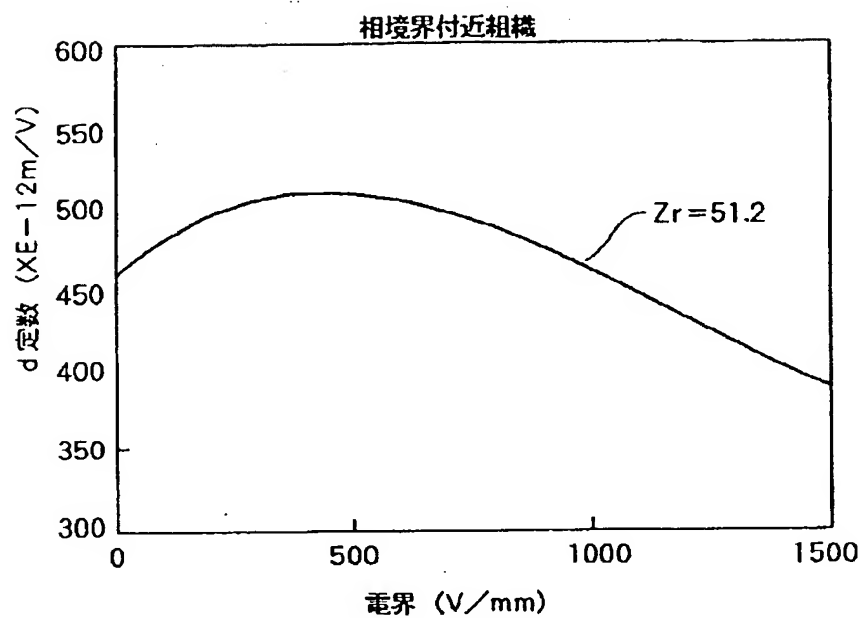
【図1】



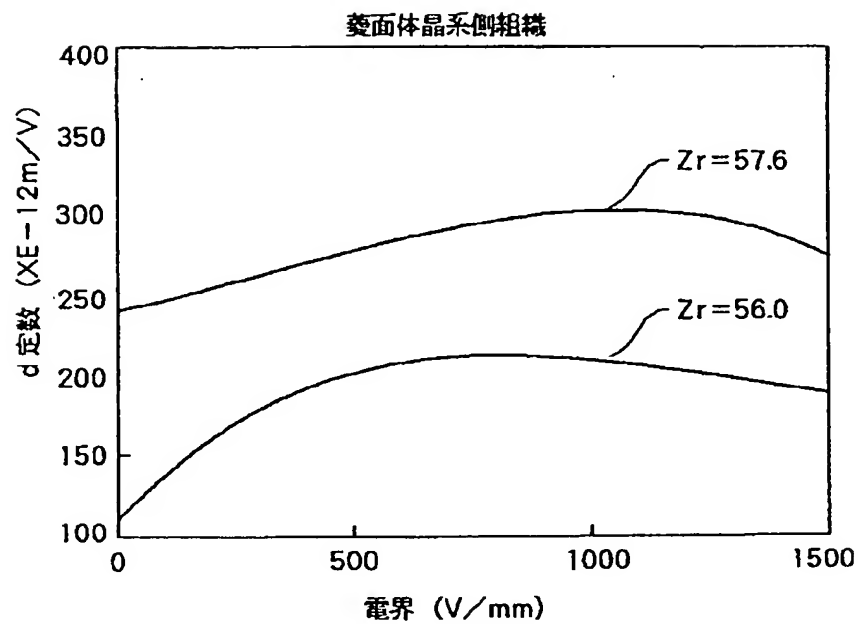
【図3】



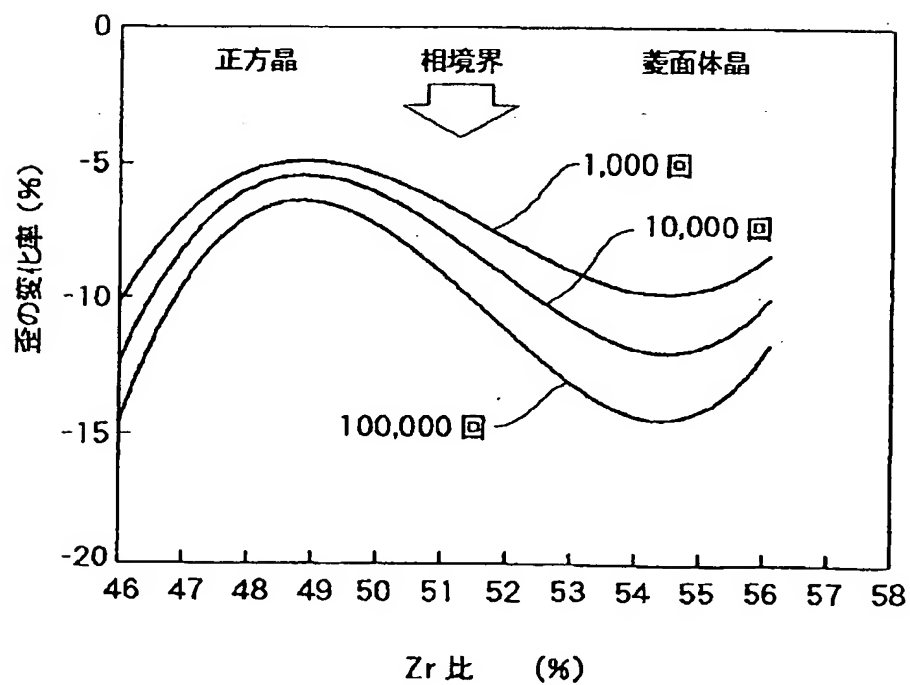
【図4】



【図5】



【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成4年10月19日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は圧電セラミックスに代表される強誘電体磁器組成物の改良技術に関する。

【0002】

【従来の技術】強い電圧を印加した時に強誘電体が歪変する性質（逆電圧効果）を利用して微小位置決め装置等の駆動部（アクチュエータ）に強誘電体磁器組成物（以下、「強誘電体」と略す。）が採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記強誘電体は、一般に1V（ボルト）程度の電圧が印加された際の、特性が最も良いとされている相境界の値をとって応用化されている。

【0004】しかし、相境界付近の特性を基準に選定された強誘電体は、周囲温度の影響を受けやすく、適当な温度補正を施す必要がある。

【0005】又、アクチュエータとしては、歪変位が大きい程良く、その為に印加電圧を例えば1KVにアップしたいが、従来のものはこのような高電圧を印加するとへたってしまい実用に供さない。

【0006】そこで本発明の目的は、高電圧に堪える電界特性と、耐久性と、良い温度特性とを兼ね備えた強誘電体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段及び作用】上記目的を達成すべく本発明は、強誘電体磁器組成物を $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系に Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 等の添加物を加えたもの若しくは $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系で、その結晶系を正方晶系とし、そのZrを相境界のZrより少なくとも1.5モルパーセント小さく設定したことを特徴とする。

【0008】

【実施例】本発明者は、従来のPZT系強誘電体の欠点を改良すべく鋭意研究した結果、 $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系強誘電体に微量の Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 を添加したもの若しくは $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3-PbZrO_3$ 系で且つ正方晶系の強誘電体は、良好な電界特性及び耐久性を有し、且つ環境の温度変化に影響され難いという従来に見られない極めて特徴のある強誘電体磁器組成物が得られることを見出し本発明に到達したものであ

り、その詳しい内容は以下に述べる通りである。

【0009】図1は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体における各試料の焼成体のX線回折のチャート（ $2\theta = 20 \sim 70^\circ$ ）を示す。手前から順にZr比46.4→57.6まで変化させたものである。図中、X線回折強度Iの単位cpsは1秒当りのカウント数（カウントパーセカンド）を表わす。

【0010】なお、上記Zr比は $Zr/(Zr+Ti)$ で表わされ、組成中に含まれるZrのモル分率を意味する。表記上、これを100倍してモルパーセントで表わす。

【0011】図に示す通り、Zr比=46.4で、回折角 $2\theta = 22^\circ$ 、 44° 、 50° 、 55° 、 65° 付近のピーク波形は、2山若しくは段付き山形を呈している。Zr比が増加するにしたがって、上記2山若しくは段が崩れ、太線で示したZr比=51.2とZr比=52.8の曲線の間でこれらが消滅して、1個のなだらかな山形に変化する。これはZr比の増加により結晶系が正方晶系から菱面体晶系に変化していくためであり、Zr比51.2～52.8が相境界付近のピークを表わすものと考えられる。このことからZr比が49.6以下では正方晶系であり、Zr比が54.4以上では菱面体晶系であることが分かった。

【0012】図2は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体のZr比と歪の関係を示す図であり、前記試料を厚さ1mmに研削し、銀ペースト電極を焼き付けた後に700Vの電圧を印加し、非接触式レーザ変位計及び歪ゲージを用いて歪を測定したものを示す。

【0013】図2によれば、Zr比が51.2の付近で歪は最大となる。これは相境界付近の組成物が軟かくて歪易い組成であると考えられる。そして、従来、相境界付近の組成物が採用されていたのは、歪が大きいことに起因している。

【0014】図3～図5は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体に電圧を掛けた時のd定数の変化を示す図であり、前記厚さ1mmに研削された試料に1500V/mmまでの直流電圧を印加し、この際に発生した3方向の歪に基づいて算出した圧電d定数（以下、「d定数」と略す。）をプロットしたものである。

【0015】図3はZr比が49.6、48.0、即ち正方晶系の試料におけるものであり、Zr比が大きい程d定数が大きくなり、Zr比が48.0のものは電界の大きさにd定数はほぼ正比例している。Zr比が49.6については1200V/mmまで増加傾向にある。

【0016】図4はZr比が51.2、即ち相境界付近の試料に対するもので、d定数は大きいものの、700V/mm付近から減少傾向にある。

【0017】図5はZr比が56.0、57.6即ち菱面体晶系の試料に対するもので、d定数が小さいととも

に電界の増加と比例関係にあるとは言えない。

【0018】図3～図5から分かるように比較的大きなd定数が得られ、且つ電界の強さに比例したd定数を得るためには、正方晶系で且つ、Zr比が48.0～49.6付近の試料が好ましいと言える。

【0019】図6は本発明に係る強誘電体を含む強誘電体の歪の変化率を示す図であり、1200V/mm、1HZの直流バイアスを1,000回、10,000回及び100,000回印加した後の歪の変化率を示すもので、相境界では劣化が進み、菱面体晶系も劣化が認められる。

【0020】一方、正方晶系では100,000回後でも劣化の程度は微少であり、耐久性が大きい。

【0021】以上のことから、アクチュエータに好適な強誘電体磁器組成物は正方晶系で且つ相境界のZr比から少なくとも1.5モルパーセント小さなZrに設定したものが好適である。

【0022】なお、Zr比の設定が相境界に近すぎると

各特性が不安定になりやすく、又、Zr比の設定が小さすぎると図2、図5に示した通り発生歪が小さくなり実用に供さないので、図3～図5に示した実施例においてはZr比は48.0～49.6の範囲に設定されることが好ましい。

【0023】なお、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ 系の為の添加物は Ta_2O_5 、 SrO 、 MnO_2 に限らず BaO 、 CaO 、 Cr_2O_3 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 NiO 等の酸化物としてもよい。又、本発明の強誘電体は圧電セラミックスに限らず広義の強誘電体として使用され得ることは勿論である。

【0024】

【発明の効果】以上に述べた通り本発明の強誘電体磁器組成物は、正方晶系なので強電界に対し良好な比例関係を保って大きな歪を生じ、且つ、耐久性良好である。よって、本発明によれば高出力で信頼性の高い強誘電体磁器組成物が提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 清原 正勝

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 加藤 憲一

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
号 東陶機器株式会社内